



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: 0 575 807 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 93109140.9

(51) Int. Cl. 5. C08G 65/48, H01M 6/18,
H01M 10/40

(22) Anmeldetag: 07.06.93

(30) Priorität: 11.06.92 DE 4219077

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
29.12.93 Patentblatt 93/52

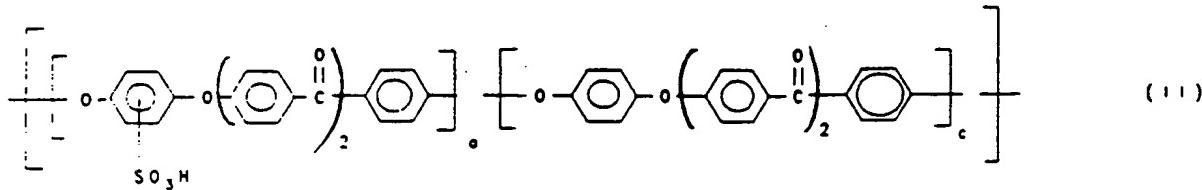
D-65926 Frankfurt(DE)

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

(72) Erfinder: Helmer-Metzmann, Freddy, Dr.
Peter Meisenberger Weg 2
D-6500 Mainz(DE)
Erfinder: Osan, Frank, Dr.
Hattersheimer Strasse 27-29
D-6233 Kelkheim/Ts.(DE)

(54) Sulphonierte Polyetherketone.

(57) Es werden Polymerelektrolyte beschrieben, die aus einem sulfonierten aromatischen Polyetherketon Z. B. der allgemeinen Formel II, bestehen



wobei
a = 0.2 - 1,
c = 0 - 0.8 bedeutet und
a + c = 1 ist.

Zu ihrer Herstellung wird ein aromatisches Polyetherketon in Schwefelsäure von 94-97 Gew.-% gelöst und die Lösung mit einem sulfonierenden Agens, z.B. Oleum, versetzt, bis die Schwefelsäure-Konzentration 98 - 99.9 Gew.-% beträgt.

EP 0 575 807 A1

Die Erfindung betrifft Polymerelektrolyte, die aus einem sulfonierten aromatischen Polyetherketon bestehen, sowie Verfahren zur Herstellung dieser Polymerelektrolyte.

Sulfonierte Polyetherketone stellen Kationen-Ionenaustauscher dar. Sie sind nützlich als Membranmaterialien, z.B. zur Ultrafiltration, zur Entsalzung und Entfernung von Mikroorganismen, da sie in vielen Fällen auch in Gegenwart von Wasser mechanisch beständig sind.

Die Herstellung von sulfonierten Polyaryletherketonen wird beschrieben in EP-A-08895 und EP-A-041780. Gemäß EP-A-8895 wird das zu sulfonierende Polymer bei Raumtemperatur in Schwefelsäure von 98 Gew.-% suspendiert. Der Löseprozeß und die Sulfonierung laufen gleichzeitig ab, wobei allmählich eine sehr viskose Lösung erhalten wird. Diese Lösung wird entweder sich selbst überlassen oder bei gleicher

Temperatur mit Schwefelsäure gleicher Konzentration verdünnt. Die Reaktion verläuft sehr langsam. Nach Angaben der Autoren waren erst nach 10 Wochen ca. 90 % der sulfonierbaren Phenyl-Einheiten sulfoniert. In den eingesetzten Etherketonen betrug das Zahlenverhältnis von Etherbrücken zu CO-Brücken etwa 2:1.

Nach dem Verfahren gemäß EP-A-41780 werden bei erhöhter Temperatur aromatische Polyetherketone,

die Copolymer darstellen, sulfoniert. Nur ein Teil der Monomereinheiten (A) ist der Sulfonierung zugänglich, während Monomereinheiten (B) nicht sulfoniert werden. Durch das Verhältnis A/B lässt sich so der Sulfonierungsgrad steuern. Jedoch bleiben auch hier die Reaktionsbedingungen während des Löseprozesses und danach unverändert.

Entsprechende Homopolymeren (A) würden unter den angegebenen Bedingungen zu hoch sulfoniert sein und damit zu wasserlöslichen Verbindungen führen. Da hier die Sulfonierung bereits während des Auflöseprozesses des Polymeren stattfindet, ist es schwierig, den Sulfonierungsgrad zu kontrollieren und niedrig sulfonierte Produkte zu erhalten.

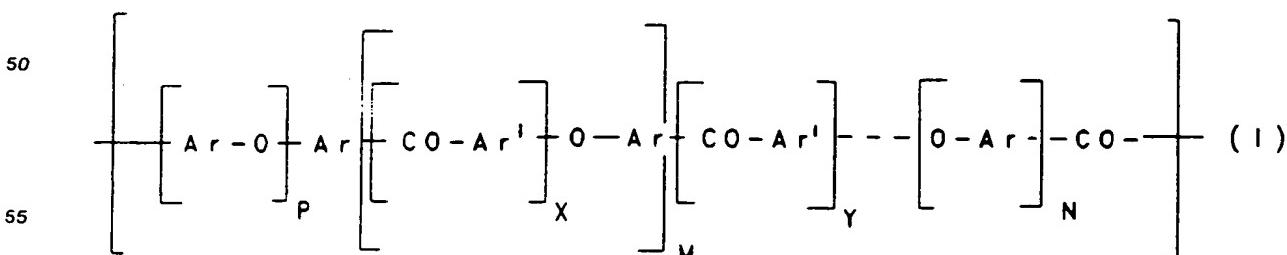
Da bei den beschriebenen Verfahren die Reaktionsbedingungen sich während der Reaktionszeit praktisch nicht verändern, wird ein erheblicher Teil der Sulfonsäuregruppen bereits während des Löseprozesses eingeführt. Der Nachteil dieser Sulfonierungsverfahren besteht darin, daß unter milden Bedingungen die Reaktion sehr langsam verläuft und unter drastischen Bedingungen sulfonierte Produkte nur schlecht rein zu erhalten sind. Die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure als Sulfonierungsreagenz und als Lösungsmittel hat den Nachteil, daß während der Behandlung der Polyetherketone Zersetzungreaktionen und/oder Vernetzungsreaktionen eintreten (vgl. EP 08 895).

Eine Kontrolle des Sulfonierungsgrades der Polyetherketone während des Prozesses ist sehr wichtig. Die Isolierung der Produkte aus dem wässrigen Aufarbeitungsmilieu wird mit zunehmendem Sulfonierungsgrad immer schwieriger. Je nach Polymerstruktur bilden die sulfonierten Produkte ab einem bestimmten Sulfonierungsgrad in Wasser hochgequollene Gele oder emulsionsartige Niederschläge, die z.B. zur Herstellung von Membranen ungeeignet sind.

Marvel et al. berichten (Journal of Polymer Science, Polymer Chem. Edition, vol. 23, 2205-2223, (1985)) über die Sulfonierung von Polyetherketonen unterschiedlicher Ether/Keton-Sequenzen unter Verwendung von Chlorsulfonsäure oder einem SO₃/Triethylphosphat-Komplex. Mit dem letztgenannten System wurde dabei ein hoher Grad an Vernetzung sowie Zersetzung der Polymerhauptkette beobachtet. Dagegen war die Chlorsulfonsäure-Route erfolgreicher, obwohl auch hier als wesentliche Nebenreaktion die Zersetzung der Polymerhauptkette eintritt. In Untersuchungen von Bishop et. al., Macromolecules, 18, 86-93 (1985), wurden bei der Sulfonierung von Polyetherketonen mit Chlorsulfonsäure ebenfalls Vernetzungsreaktionen gefunden.

Es bestand daher die Aufgabe, ein Verfahren bereitzustellen, das eine schnelle und schonende Sulfonierung von aromatischen Polyetherketonen gestattet und ferner die Aufgabe, mittels dieses Verfahren neue sulfonierte Polyetherketone zu gewinnen.

Es wurde nunmehr ein Verfahren gefunden, nach dem sich aromatische Polyetherketone der allgemeinen Formel I



wobei

Ar	einen Phenylring mit para- und/oder meta-Bindungen,
Ar'	einen Phenyl-, Naphthylen-, Biphenylylen-, Anthrylen- oder eine andere zweiwertige aromatische Einheit,
5 X, M und N	unabhängig voneinander Null oder 1,
Y	Null, 1, 2 oder 3,
p	1, 2, 3 oder 4,

bedeuten, sulfonieren lassen. Das Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das aromatische Polyetherketon in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-% löst, man die erhaltene Lösung mit einem sulfonierenden Agens versetzt, bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 99,5 Gew.-% beträgt und man den Reaktionsansatz aufarbeitet, sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist.

Die in Formel I angegebenen aromatischen Polyetherketone sind leicht zugänglich. Die für die Sulfonierung eingesetzten polymeren aromatischen Etherketone lassen sich prinzipiell durch eine elektrophile Polykondensation nach Friedel-Crafts aufbauen, wobei ein entsprechendes aromatisches Bissäuredihalogenid mit einem aromatischen Ether umgesetzt wird. Diese Möglichkeit ist z.B. in US-3 065 205, GB-971 227, US-3 441 538, GB-1 387 303, WO 84-03 891 und in dem Aufsatz von Iwakura, Y., Uno, K. und Tahiguchi, T.J., Polym. Sci., Pat. A-1, 6, 3345 (1968), dargestellt.

Daneben kann man die Etherketone durch nucleophile aromatische Substitution gewinnen. Hierzu wird ein entsprechendes aromatisches Bisdiol mit einem aromatischen Bishalogenketon umgesetzt, wie es z.B.

20 in:
R.A., Clendinning, A.G. Farnham, W.F. Hall, R.N. Johnson and C.N. Merriam, J. Polym. Sci. A1, 5, 2375, (1967), GB-1 177 183, GB-1 141 421, EP-0 001 879, US 4 108 837, US 4 175 175, T.E. Attwood, A.B. Newton, J.B. Rose, Br. Polym. Journ., 4, 391, (1972); T.E. Attwood, P.C. Dawson, J.L. Freemann, L.R.J. Hoy, J.B. Rose, P.A. Staniland, Polymer, 22, 1096, (1981) beschrieben wird.

25 Das Polymere mit $p = 1, X = 0, M = 1, Y = 0, N = 0$, ist unter der Bezeichnung ®Victrex im Handel verfügbar. Polymere, in denen $N = 1$ oder $Y = 3$ oder $p = 4$ oder $X = 1$ beträgt, lassen sich vorzugsweise nach einem nucleophilen Verfahren herstellen.

Vorzugsweise werden die aromatischen Polyetherketone in Schwefelsäure unter schonenden Bedingungen gelöst, d.h. unter Bedingungen, bei denen eine Sulfonierung weitgehend unterdrückt wird, bzw. es noch 30 nicht zu einer Sulfonierung kommt. Angaben über den Sulfonierungsgrad bei der Sulfonierung des Homopolymeren der allgemeinen Formel IV bei unterschiedlichen Lösebedingungen finden sich in X. Jin, M.T. Bishop, T.S. Ellis und F.E. Karasz, British Polymer Journal, Vol. 17, (1985), p. 4-10.

Nach Angaben der Autoren wurde in Schwefelsäure von 94 % nach 3,75 Stunden bei 25 °C ein Sulfonierungsgrad von 4 % gefunden. Nach eigenen Untersuchungen bei 25 °C wird in Schwefelsäure von 35 95 % nach 30 Stunden ein Sulfonierungsgrad von 25 % und in Schwefelsäure von 96,2 % nach 24 Stunden ein Sulfonierungsgrad von 32 % beobachtet. Bevorzugt sind für diese Polymere Lösebedingungen, die zu einem Sulfonierungsgrad von maximal 35 % führen.

Für das Homopolymer der allgemeinen Formel VI wird nach eigenen Untersuchungen bei 25 °C in Schwefelsäure von 95 % oder 96,2 % nach 5 Stunden ein Sulfonierungsgrad von 14 % beobachtet. Die Konzentration der Schwefelsäure ist in diesem Fall also von geringerer Bedeutung. Bevorzugt sind für dieses Polymer Lösebedingungen, die zu einem Sulfonierungsgrad von maximal 15 % führen.

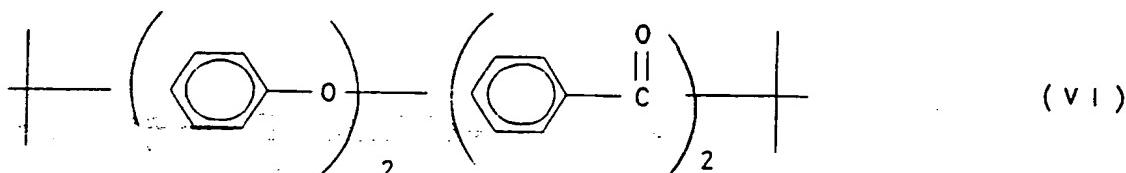
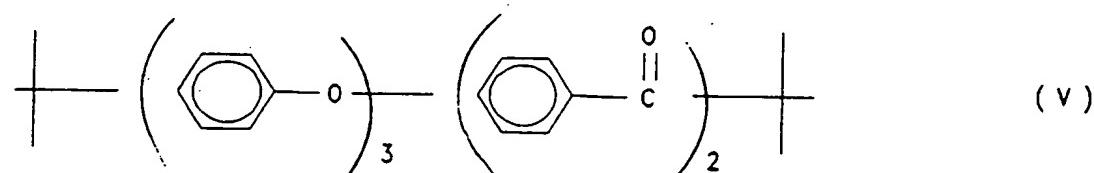
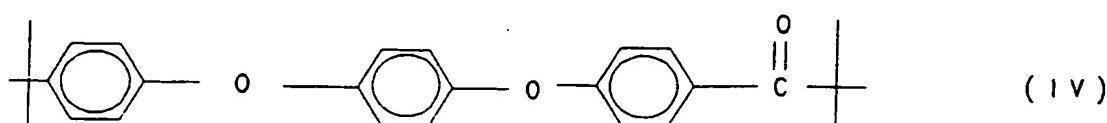
Vorzugsweise bestehen sämtliche zweiwertige aromatische Reste Ar- des zu sulfonierenden Polymers aus Phenylen, vorzugsweise aus 1,4-Phenylen. Als sulfonierendes Agenz, das zur Erhöhung der Schwefelsäure-Konzentration und zur Sulfonierung dient, werden vorzugsweise rauchende Schwefelsäure, 45 Chlorsulfinsäure und Schwefeltrioxid eingesetzt.

Vorzugsweise beträgt die Konzentration der zum Auflösen verwendeten Schwefelsäure 96 bis 96,5 %. Die Lösetemperatur ist abhängig von dem Zahlenverhältnis Ether-Brücken/Carbonyl-Brücken. Mit steigendem Anteil an Ethergruppen relativ zu den Carbonylgruppen nimmt die Reaktivität der Polyetherketon-Hauptkette für eine elektrophile Substitution (z.B. Sulfonierung) zu. Die Anzahl der einführbaren Sulfonsäuregruppen ist von der Anzahl der über Sauerstoffe verbrückten aromatischen Ringe abhängig. Nur O-Phenyl-O-Einheiten werden unter den angegebenen Bedingungen sulfoniert, während O-Phenyl-CO-Gruppen unsulfoniert bleiben. Im allgemeinen liegt die Temperatur beim Auflösen des Polymers zwischen 10 und 50 60 °C, insbesondere zwischen 20 und 60 °C, vorzugsweise zwischen 30 und 50 °C. Während dieses Lösungsprozesses ist eine Sulfonierung der Hauptkette weitgehend unterdrückt. Eigene NMR-Untersuchungen haben gezeigt, daß während der Sulfonierung kein Abbau eintritt.

Nach vollständigem Lösen der Probe wird die Konzentration der Schwefelsäure, z.B. durch Zugabe von Oleum erhöht, bis die H₂SO₄-Konzentration 98 bis 99,9, insbesondere 98 bis 99,5, vorzugsweise 98,2 bis 99,5 Gew.-% beträgt. Die Reaktionstemperatur bei der eigentlichen Sulfonierung kann höher liegen als beim

Löseprozeß. Im allgemeinen sulfoniert man bei 10 bis 100 °C, insbesondere 30 bis 90 °C, vorzugsweise bei 30 bis 80 °C. Sowohl eine Temperaturerhöhung wie auch eine Verlängerung der Reaktionszeit bewirken eine Erhöhung des Sulfonierungsgrads des Polymers. Typische Reaktionszeiten liegen zwischen 0,5 und 10 Stunden, insbesondere zwischen 1 bis 8 Stunden, vorzugsweise zwischen 1,5 bis 3 Stunden. Reaktionszeiten über 10 Stunden erhöhen den Sulfonierungsgrad nur noch unwesentlich. Eine Erhöhung der Temperatur der Lösung auf mindestens 50 °C nach Zugabe des sulfonierenden Agens beschleunigt die Sulfonierung erheblich.

5 Bevorzugt werden Homopolymere der allgemeinen Formeln IV oder V oder VI sulfoniert. Nach einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung wird das beschriebene Verfahren eingesetzt zur Sulfonierung eines 10 aromatischen Polyetherketons, das ein Copolymer darstellt, und aus mindestens 2 unterschiedlichen Einheiten der allgemeinen Formel IV, V und VI

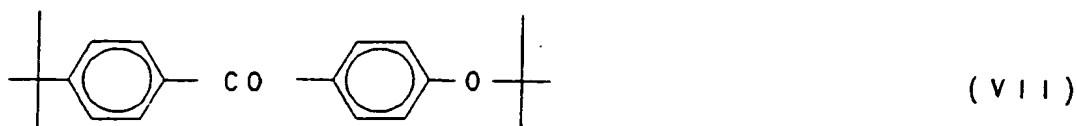


35 aufgebaut ist.

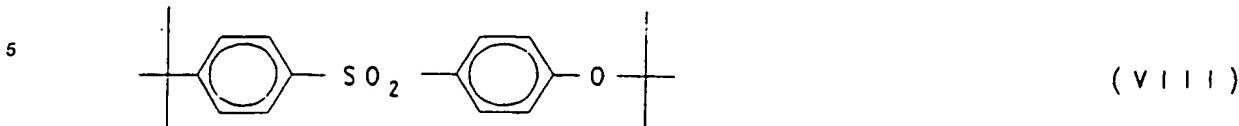
Eine weitere vorzugsweise Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens besteht darin, daß man 40 ein Polyetherketon einsetzt, das aus Einheiten der allgemeinen Formel V oder VI und zusätzlich aus nicht sulfonierbaren Einheiten aufgebaut ist. Die Sulfonierung von Copolymeren aus Monomer-Einheiten der 45 allgemeinen Formel IV und nichtsulfonierbaren Etherketon-Einheiten wird in EP-A-41780 und EP 08895 beschrieben. Bei der vollständigen Sulfonierung eines Homopolymeren der allgemeinen Formel IV würde unter den gleichen Bedingungen ein vollkommen wasserlösliches Produkt mit sehr starker Quellbarkeit in Wasser bei Raumtemperatur erhalten werden, dessen Isolierung sehr schwierig ist. Diese Eigenschaften sind z. B. für eine Anwendung der Polysulfonsäuren als hydrophile Ionenaustauschermembrane in Elektrolysezellen unerwünscht, da eine starke Quellung zum Verlust der mechanischen Beständigkeit der Membran führt. Andererseits ist aber gerade für eine hohe Ionenaustauscherkapazität ein hoher Sulfonierungsgrad erforderlich.

Auch bei diesem Verfahren wird das Polyetherketon in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-% gelöst. 50 Die erhaltene Lösung wird mit einem sulfonierenden Agens versetzt bis die Schwefelsäurekonzentration 98 bis 99,5 Gew.-% beträgt. Der Reaktionsansatz wird aufgearbeitet, sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist.

Die nicht sulfonierbaren Einheiten weisen vorzugsweise die Formel VII auf



und leiten sich dann formal von 4-Oxy-Benzophenon ab oder besitzen die allgemeine Formel VIII



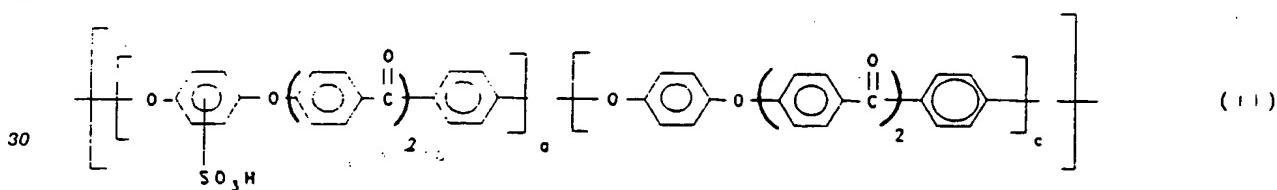
- 10 und leiten sich dann von 4-Oxy-Benzosulfon ab.

Das Polymere der allgemeinen Formel IV wird in Schwefelsäure von 95 bis 96,5 Gew.-% bei maximal 25°C gelöst. Zum Lösen des Polymeren der allgemeinen Formel V in Schwefelsäure von 94 bis 96 Gew.-% arbeitet man vorzugsweise bei 30°C. Das Homopolymer der Formel VI wird vorzugsweise in Schwefelsäure von 95 bis 96,5 Gew.-% bei 25 bis 50°C gelöst und anschließend bei Temperaturen von 60 bis 15 90°C sulfoniert. Die Polymere der allgemeinen Formel I werden bei 25°C gelöst. Die eigentliche Sulfonierung findet dann bei mindestens 50°C und einer Säurekonzentration von mindestens 98,5 Gew.-% H₂SO₄ statt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren gewonnenen aromatischen Polyaryletherketone sind teilweise neu. Sie besitzen die allgemeine Formel I, wobei jedoch mindestens 20% der O-Phenyl-O-Einheiten (Ar) 20 mit einer SO₃H-Gruppe substituiert sind. Dabei sollen die Kombinationen p = 2, M = 0, N = 0, Y = 0, sowie p = 1, M = 1, X = 0, Y = 0, N = 0, ausgenommen sein.

Bei der Sulfonierung des Homopolymers der allgemeinen Formel VI fällt die Sulfinsäure der allgemeinen Formel II

25



an, in der a eine Zahl von 0,2 bis 1, c = eine Zahl von 0 bis 0,8 bedeutet und die Summe a + c = 1 beträgt.

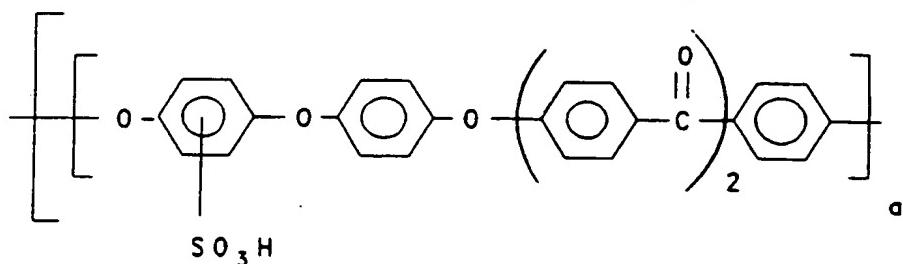
Bei der Sulfonierung des Homopolymers der allgemeinen Formel V entsteht die Sulfinsäure der allgemeinen Formel III

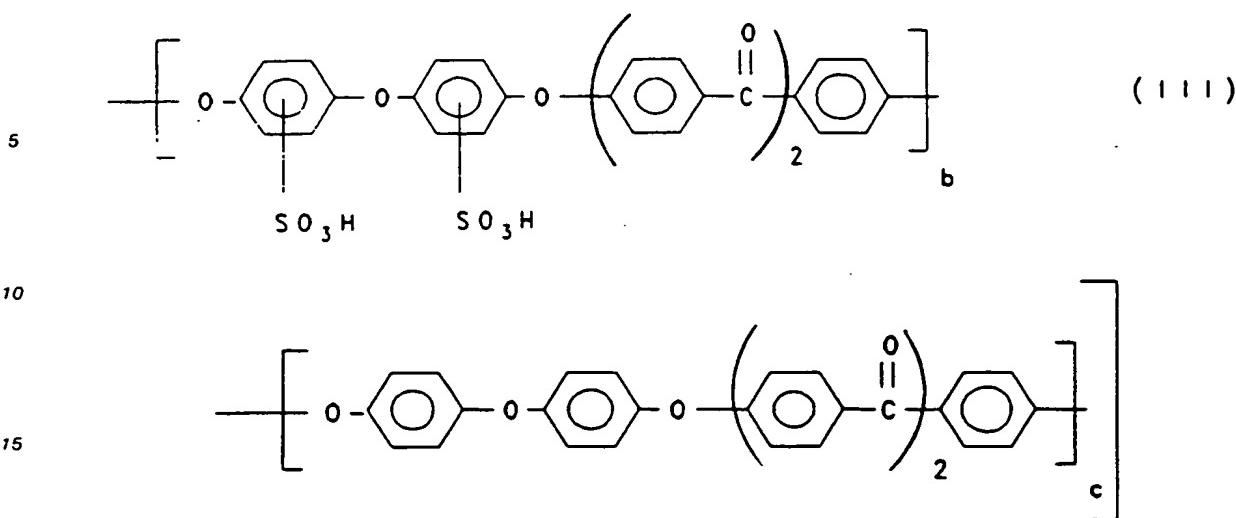
40

45

50

55





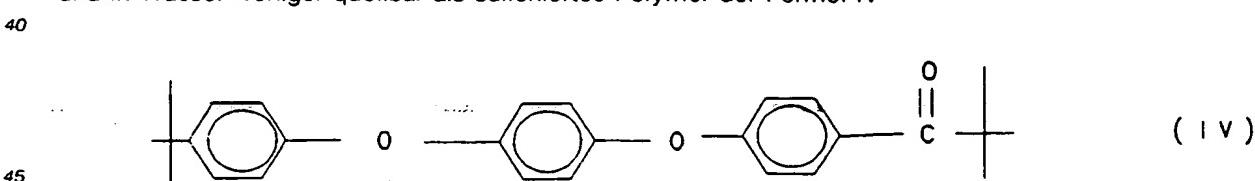
- 20 in der a eine Zahl von 0 bis 1, b eine Zahl von 0 bis 1, c eine Zahl von 0 bis 0,5, bedeutet und die Summe a + b + c = 1 beträgt.

Bei der Sulfonierung werden zuerst Monosubstitutionsprodukte (b = 0) erhalten, in denen a zwischen 0,5 und 1 und c zwischen 0 und 0,5 liegt. Dann erreicht a ein Maximum (etwa 1) wobei b gering bleibt und c auf geringe Werte zurückgeht. Schließlich kommt es zur Disulfonierung und der Wert von b steigt auf 25 Kosten von a an.

Mit steigendem Ether/Ketonverhältnis erhöht sich die Masse der Wiederholungseinheit. Dadurch wird der Anteil von SO_3H^- am Gesamtgewicht für die Polymere IV, V und VI bei gleichem Sulfonierungsgrad unterschiedlich. Beispielsweise besitzt ein sulfonierte Polyetherketon der Formel IV mit einem Sulfonierungsgrad von 40 % ein SO_3H -Äquivalent von 1,25 mmol/g, während sulfonierte Polyetherketon der 30 Formel VI bei einem Sulfonierungsgrad von 40 % nur ein SO_3H -Äquivalent von 0,94 mmol/g aufweist.

Obwohl der Sulfonierungsgrad (Anteil der sulfonierte O-Phenyl-O-Einheiten) in beiden Fällen gleich ist, sind die physikalischen und mechanischen Eigenschaften unterschiedlich. Durch Variation des Ketonanteils im Polymer erreicht man neben einer geringeren Reaktivität auch eine gezielte Einstellung eines gewünschten Eigenschaftsprofils. Das Polyetherketon der Formel VI lässt sich sehr hoch sulfonieren, ohne 35 jedoch wasserlöslich zu werden. Bei einem Sulfonierungsgrad von 85 % wird das Polymer der Formel IV vollständig wasserlöslich, während ein sulfonierte Polymer der Formel VI mit 85 % SO_3H -Gruppen noch handhabbar und aus Wasser isolierbar ist.

Bei gleichem Sulfonierungsgrad ist ein sulfonierte Polymer der Formel I mit p = 2 schlechter löslich und in Wasser weniger quellbar als sulfonierte Polymer der Formel IV



Die Sulfonsäuren der Formel II, die sich von Homopolymerisat der allgemeinen Formel VI ableiten, sind oberhalb eines Sulfonierungsgrades von 40 % löslich in DMF, N-Methylpyrrolidon, Dimethylsulfoxid und 50 konz. Schwefelsäure. Sie sind jedoch unlöslich in 25 %iger Kalilauge, Chloroform und Tetrahydrofuran. Sowohl die eingesetzten Etherketone wie die erhaltenen Sulfonsäuren besitzen Molgewichte von mindestens 30 000.

Die Erfindung wird durch die Beispiele näher erläutert.

55 Beispiele:

In einer Vierhals-Rührapparatur mit Tropftrichter und Ölbad wurde 96 %ige konz. Schwefelsäure vorgelegt und unterschiedliche aromatische Polyetherketone gelöst. Danach wurde die Säurekonzentration

durch Titration mit Oleum (Gehalt 20 % SO₃) auf 98,5 bis 99,5 Gew.-% H₂SO₄ eingestellt. Die Sulfonierung wird durch eine sich anschließende Temperaturerhöhung beschleunigt. Die Endtemperatur hängt vom jeweiligen Polymer ab.

Die Versuche der Tabelle 1 wurden mit einem Homopolymer der allgemeinen Formel IV durchgeführt. Die 5 Versuche der Tabelle 2 wurden mit einem Homopolymer der allgemeinen Formel V durchgeführt. Die Versuche der Tabelle 3 wurden mit einem Homopolymer der allgemeinen Formel VI durchgeführt.

In den Tabellen wurden folgende Abkürzungen benutzt:

Legende

10	LT	= Lösetemperatur
	RT	= Reaktionstemperatur
	RZ	= Reaktionszeit
	Ausb.	= Ausbeute
15	inh. V.	= inhärente Viskosität in conc. H ₂ SO ₄ bei 25 °C (0,1 %) gemessen
	Sulfgrad	= Sulfonierungsgrad, bestimmt durch den Schwefelgehalt aus der Elementaranalyse (Anteil der sulfonierten O-Phenyl-O-Einheiten)

Tabelle 1

	LT (°C)	Säure Endkonz (%)	RT (°C)	RZ (h)	Ausb. (%)	inh. V (dl/g)	Sulfgrad (%)
	I 25	98.50	25	1.00	> 90	--	40
25	II 25	98.50	45-50	1.25	> 90	--	63
	III 25	98.50	45-50	1.50	> 90	0.73	66
	IV 40	98.50	60	3.00	> 90	0.64	82
30	V 25	98.50	50	1.50	> 90	0.71	77
	VI 25	98.50	50	1.50	> 90	0.71	76

Tabelle 2

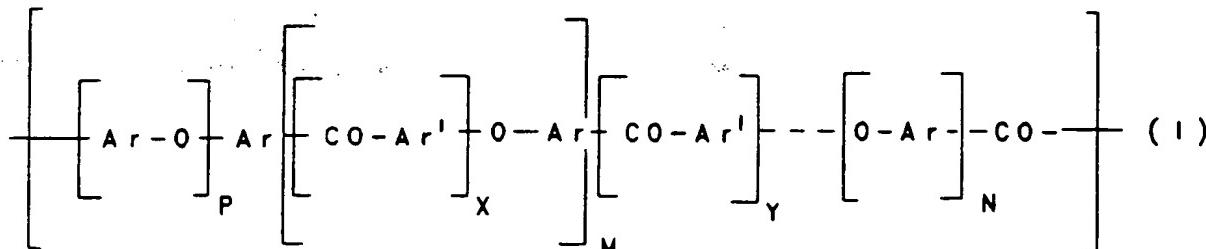
	LT (°C)	Säure Endkonz (%)	RT (°C)	RZ (h)	Ausb. (%)	inh. V (dl/g)	Sulfgrad (%)
	I 30	98.50	30-35	1.25	> 90	0.77	50
40	II 30	98.50	25-30	6.00	> 90	0.74	60
	III 30	98.50	50	1.00	> 90	0.76	46
	IV 30	98.20	50	4.00	> 90	0.67	69

Tabelle 3

	LT (°C)	Säure Endkonz (%)	RT (°C)	RZ (h)	Ausb. (%)	inh. V (dl/g)	Sulfgrad (%)
5	I	45	98.30	60	1.00	> 90	0.80
10	II	45	98.30	70	0.50	> 90	0.80
15	III	45	98.30	80	0.50	> 90	0.71
20	IV	45	98.30	80	1.50	> 90	0.67
	V	45	98.50	60	4.00	> 90	0.80
	VI	45	99.10	80	4.00	> 90	0.60
	VII	45	99.95	60	4.00	> 90	0.69
	VIII	45	99.95	80	6.00	> 90	0.57
	IX	45	98.40	80	3.00	> 90	0.70
	X	45	99.10	60	1.00	> 90	0.62
	XI	45	99.95	60	0.83	> 90	0.70

Patentansprüche

- 25 1. Polymerelektrolyt bestehend aus einem sulfonierten aromatischen Polyetherketon der allgemeinen Formel I

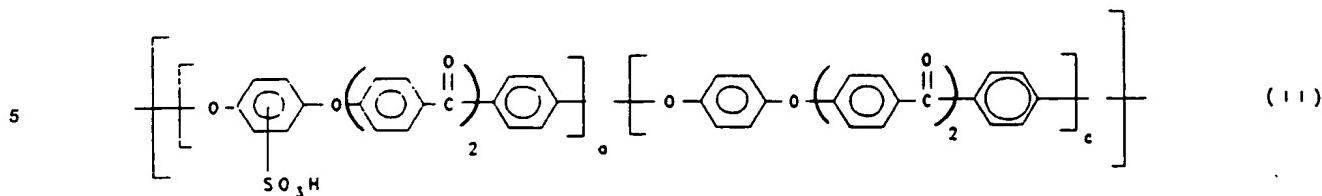


40 bei denen mindestens 20 % der O-Phenyl-O-Einheiten mit einer SO₃H-Gruppe substituiert sind, wobei

- Ar einen Phenlenring mit p- und/oder m-Bindungen,
 Ar' eine Phenlen-, Naphthylen-, Biphenylen-, Anthrylen- oder eine andere zweiwertige aromatische Einheit,
 45 X, N und M unabhängig voneinander 0 oder 1,
 Y 0, 1, 2 oder 3,
 P 1, 2, 3 oder 4

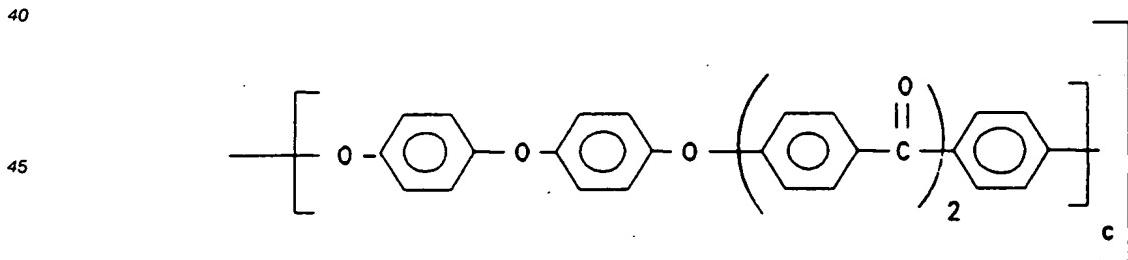
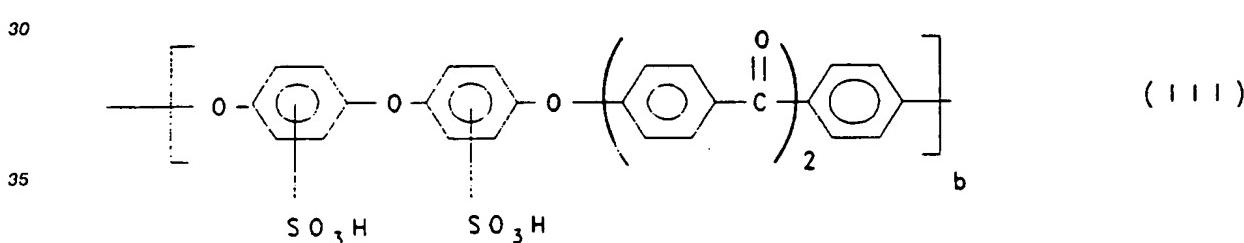
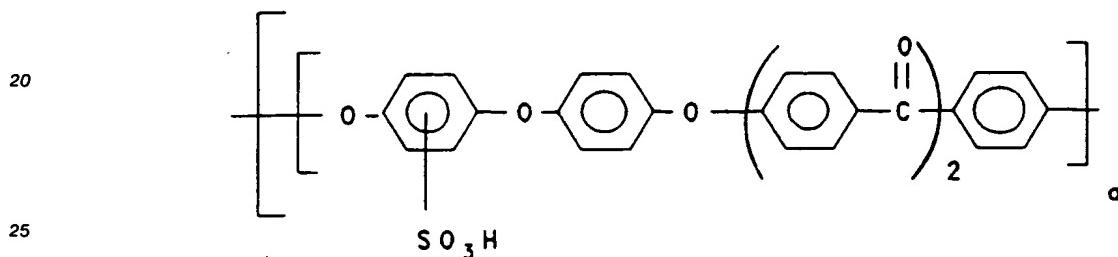
bedeutet, wobei die Kombinationen P = 2, M = 0, N = 0, Y = 0 und P = 1, M = 1, X = 0, Y = 0, N = 0 ausgenommen sein sollen.

- 50 2. Polymerelektrolyt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er die allgemeine Formel II



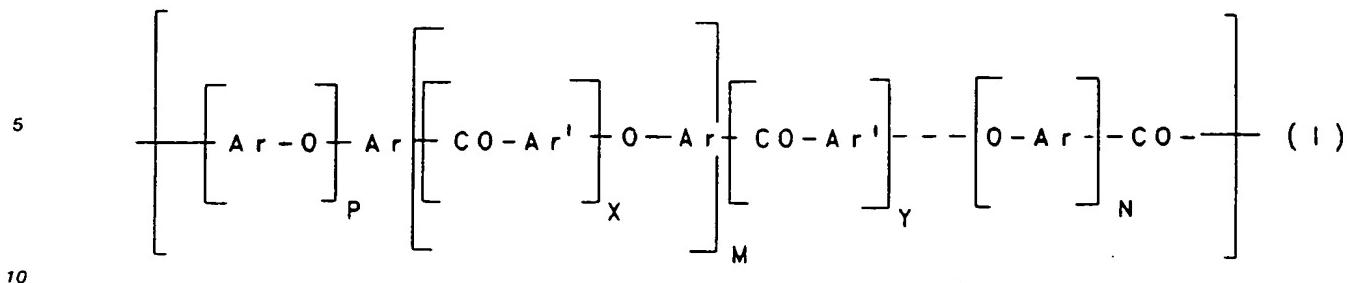
10 besitzt, wobei
 a = 0.2 - 1,
 c = 0 - 0.8 bedeutet und
 a + c = 1 ist.

15 3. Polymerelektrolyt gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß er die allgemeine Formel III



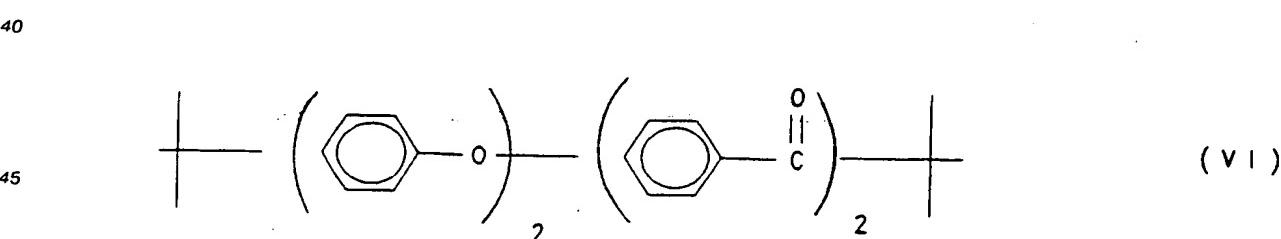
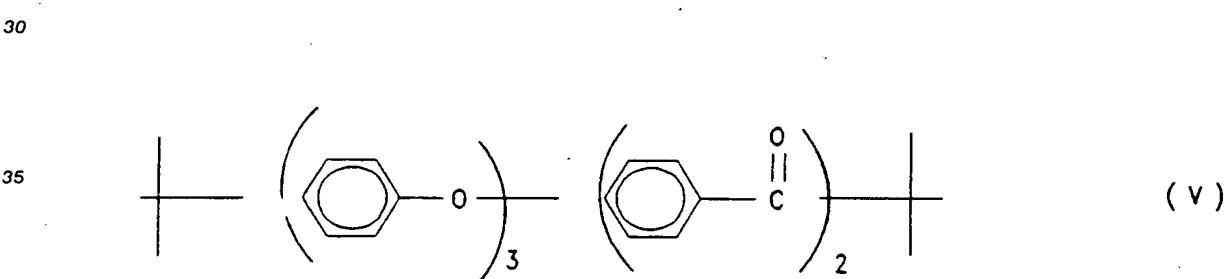
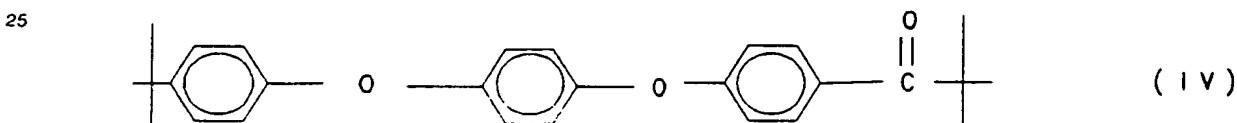
50 besitzt, wobei
 a = 0 - 1,
 b = 0 - 1,
 c = 0 - 0.5 und
 a + b + c = 1 beträgt.

55 4. Verfahren zur Herstellung eines Polymerelektrolyten durch Sulfonierung eines aromatischen Polyetherketons der allgemeinen Formel I



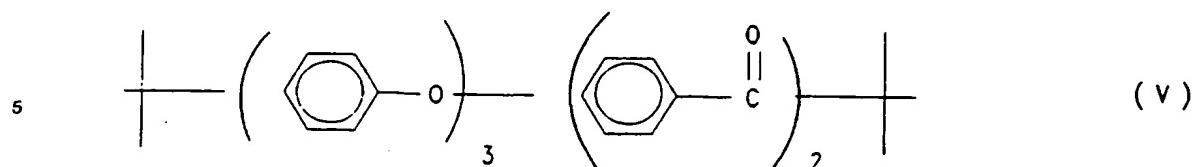
wobei P, X, M, Y, N, Ar und Ar' die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung besitzen, dadurch gekennzeichnet, daß man das Polyetherketon in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-% löst und man die erhaltene Lösung mit einem sulfonierenden Agens versetzt, bis die Schwefelsäure-Konzentration 98 bis 15 99,9 Gew.-% beträgt und man den Reaktionsansatz aufarbeitet, sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist.

- 20
5. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß in Formel I der Rest Ar' ausschließlich für Phenylen steht.
 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aromatisches Polyetherketon einsetzt, das ein Copolymer darstellt, das aus mindestens zwei unterschiedlichen Einheiten der Formeln IV, V und VI

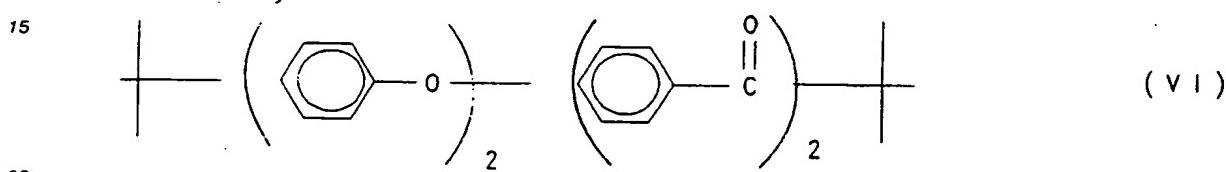


50 aufgebaut ist.

- 55
7. Verfahren zur Herstellung eines Polymerelektrolyten durch Sulfonierung eines aromatischen Polyetherketons in Schwefelsäure, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polyetherketon einsetzt, das aus Einheiten der Formel

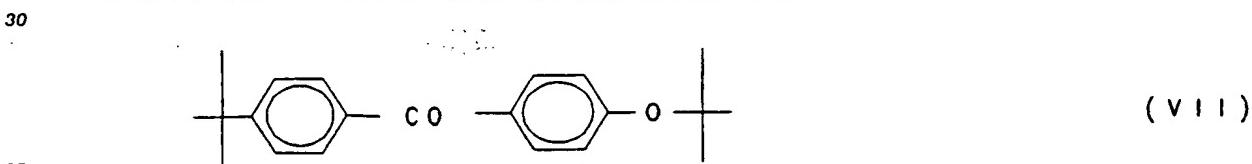


10 oder



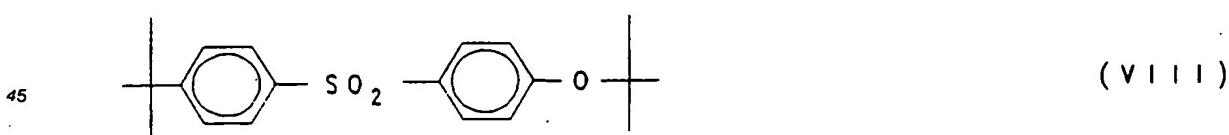
25 sowie aus nicht sulfonierbaren Einheiten aufgebaut ist, man das Polyetherketon in Schwefelsäure von 94 bis 97 Gew.-% löst und man die erhaltene Lösung mit einem sulfonierenden Agens versetzt, bis die Schwefelsäure-Konzentration 98 bis 99,5 Gew.-% beträgt und man den Reaktionsansatz aufarbeitet, sobald der gewünschte Sulfonierungsgrad erreicht ist.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aromatisches Polyetherketon einsetzt, dessen nicht sulfonierbare Einheiten die Formel VII



Aufweisen

9. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß man ein aromatisches Polyetherketon einsetzt, dessen nicht sulfonierbare Einheiten die Formel VIII

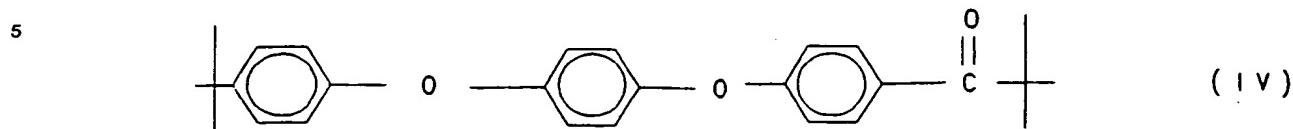


aufweisen.

- 50 10. Verfahren nach Anspruch 4 oder 7, dadurch gekennzeichnet daß das sulfonierende Agens ausgewählt ist aus rauchender Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure und Schwefeltrioxid.

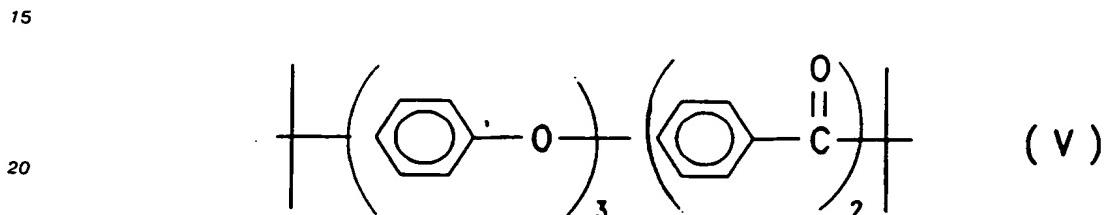
55 11. Verfahren nach Anspruch 4 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß man nach Zugabe des sulfonierenden Agens die Temperatur der Lösung auf mindestens 50° C erhöht, um die Sulfonierung zu beschleunigen.

12. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymeres der allgemeinen Formel IV



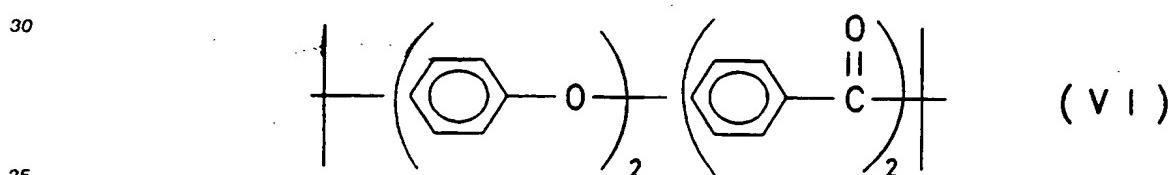
10 in Schwefelsäure von 95 bis 96,5 Gew.-% bei maximal 25° C löst.

13. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymeres der allgemeinen Formel V,



25 in Schwefelsäure von 94 bis 96 Gew.-% bei 25° C löst.

14. Verfahren gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Polymeres der allgemeinen Formel VI



40 in Schwefelsäure von 95 bis 96,5 Gew.-% bei Temperaturen von 25 bis 50° C löst und bei Temperaturen von 60 bis 90° C sulfoniert.

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 93 10 9140

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.5)												
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Bereift Anspruch													
A,D	MACROMOLECULES Bd. 18, 1985, Seiten 86 - 93 BISHOP M.T. ET AL 'Solubility and properties of a poly(aryl ether ketone) in strong acids' * Seite 86, Spalte 2, Zeile 10 - Zeile 16 * ---	1-14	C08G65/48 H01M6/18 H01M10/40												
A	EP-A-0 382 440 (ICI) * Anspruch 1 *	1-14													
A	US-A-2 861 116 (GRUBB W.T.) * Anspruch 1 * * Spalte 3, Zeile 63 - Zeile 67 * * Spalte 3, Zeile 74 *	1-14													
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 14, no. 288 (E-943)(4231) 21. Juni 1990 & JP-A-29 4 261 (SAKOTA KAGAKU KAIHATSU KENKYUSHO K.K.) 5. April 1990 * Zusammenfassung *	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBiete (Int. Cl.5)												
A	EP-A-0 047 903 (BASF) * Seite 3, Zeile 1 - Zeile 5 *	9	C08G H01M												
<p>Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Recherchierort DEN HAAG</td> <td style="width: 33%;">Abschlußdatum der Recherche 21 SEPTEMBER 1993</td> <td style="width: 34%;">Prüfer O'SULLIVAN T.P.</td> </tr> <tr> <td colspan="3"> KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur </td> </tr> <tr> <td colspan="3"> T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument </td> </tr> </table>				Recherchierort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 21 SEPTEMBER 1993	Prüfer O'SULLIVAN T.P.	KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument		
Recherchierort DEN HAAG	Abschlußdatum der Recherche 21 SEPTEMBER 1993	Prüfer O'SULLIVAN T.P.													
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE															
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur															
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument															

THIS PAGE BLANK (USPTO)